

УДК 674.055:539.23621

**А.К. Кулешов<sup>1</sup>, В.В. Углов<sup>1</sup>, Д.П. Русальский<sup>1</sup>, В.В. Чаевский<sup>2</sup>**  
(А.К. Kuleshov<sup>1</sup>, V.V. Uglov<sup>1</sup>, D.P. Rusalsky<sup>1</sup>, V.V. Chayevski<sup>2</sup>)  
(<sup>1</sup>БГУ, <sup>2</sup>БГТУ, г. Минск, РБ)

E-mail для связи с авторами: kuleshak@bsu.by

# **ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ, АДГЕЗИОННО ПРОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ Nb-C, NbC-Cu НА ТВЕРДОСПЛАВНОМ ДЕРЕВОРЕЖУЩЕМ ИНСТРУМЕНТЕ**

## **FORMATION OF WEAR RESISTANCE Nb-C, NbC-Cu COATINGS ON WOOD-CUTTING TOOL**

*Ионно-плазменным методом при использовании двух катодов из Nb и Cu на твердосплавном дереворежущем инструменте были сформированы покрытия из наноразмерных кристаллитов карбидов NbC, NbC<sub>0.7</sub> и меди (с подслоями в самом сплаве и на его поверхности на основе Nb и элементов сплава). Покрытия при относительном содержании 11–16 атомарных долей меди в них имели адгезионную прочность не менее 150 Н. Удельный объемный износ инструмента с такими покрытиями уменьшился в 10 раз.*

*Coatings from nanoscale crystallites of carbides NbC, NbC<sub>0.7</sub> and copper on carbide woodcutting tools with a sublayers of Nb and alloy elements in the alloy and on your surface were formed of vacuum-arc deposition when using two Nb and Cu cathode sources. Composite coatings with a relative content of 11–16 atomic fractions of copper in them had an adherent strength of at least 150 N, the specific volumetric wear of the tool with such coatings decreased by a factor of 10.*

Перспективными покрытиями для увеличения износостойкости твердосплавного дереворежущего инструмента могут быть покрытия, формируемые в одном технологическом цикле ионно-плазменного осаждения, состоящие из высокотвердых нанокристаллических карбидов тугоплавких металлов, легированных невзаимодействующими с элементами покрытия пластичными металлами [1–4]. Так, в работе показано [5], что при ионно-плазменном осаждении Nb в среде метана на твердый сплав при использовании потенциала смещения более 200 В формируется стехиометрический карбид NbC, имеющий высокую твердость не менее 50 ГПа, однако адгезия покрытия не превышает 30 Н. Для достижения более значительной адгезионной прочности и износостойкости в данной работе предлагается сформировать архитектуру покрытий NbC или NbC-Cu с преобладанием более прочных адгезионно связывающих подслоев в результате более длительной ионной обработки ионами ниобия, в сочетании с меньшим потенциалом осаждения и с постепенным напуском углеродсодержащего газа при осаждении NbC и NbC-Cu-покрытий. В связи с этим целью данной работы было исследование элементного состава и микроструктуры по глубине шлифа образцов инструмента, его механических свойств – твердости, адгезии и износа поверхностных слоев твердого сплава с покрытиями, полученными при увеличении времени ионной обработки ионами ниобия.

Твердый сплав, на который наносились покрытия, представлял собой промышленные образцы ножей для фрезерного деревообрабатывающего инструмента. Фазовый состав сплава состоял из карбида WC и связующего Co (3 ат. %), сплав имел среднее значение твердости 17 ГПа.

Конденсация покрытий при использовании одного катода Nb на твердосплавные фрезерные ножи проводилась в двух режимах. Основное отличие второго режима (обозначим Б) от первого режима (обозначим А) представляло собой увеличении времени ионной обработки ионами ниобия до нескольких минут, а на этапе осаждения – уменьшение в 2 раза потенциала смещения до 120 В и плавное увеличение давления

реакционного углеродсодержащего газа (метана) до величины  $10^{-1}$  Па. Осаждение композиционного покрытия проводилось при одновременном горении двух металлических катодов Nb и Cu в режиме Б. При варьировании соотношения токов горения дуг катодов металлов ниобия и меди были получены покрытия на твердосплавном инструменте, в которых относительное содержание ниобия было больше меди в 8 раз (11 ат. % Cu), 5 раз (16 ат. % Cu), 3 раза (25 ат. % Cu). Введем соответствующие обозначения для этих образцов – (NbC-Cu)8, (NbC-Cu)5 и (NbC-Cu)3. Время осаждения покрытий NbC-Cu не превышало трех минут.

Определение концентрации металлов в покрытии проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием прибора LEO 1455 VP. Микротвердость поверхностных слоев измерялась методом Кнуппа на приборе Wilson Instruments 402MVD при нагрузке 0,5 Н. Измерение адгезионной прочности образцов с покрытиями проводилось на установке «скретч-тестер».

Принцип работы «скретч-тестера» основан на методе склерометрии – царапании поверхности покрытия алмазным индентором (радиус закругления равен 0,5 мм) при пропорционально возрастающей нагрузке и определении критической нагрузки, при которой происходит отрыв или разрушение покрытия. Скорость движения индентора была 20 мм/мин, максимальная нагрузка на индентор в конце трека достигала 150 Н.

Для определения удельного объемного износа твердосплавного инструмента применялась следующая методика. На установке «скретч-тестер» алмазный индентор с закруглением 0,5 мм под нагрузкой 20 Н совершал возвратно-поступательное движение по поверхности инструмента длиной 7 мм со скоростью 20 мм/мин в течение 30 минут. Сформированный трек износа на поверхности инструмента измерялся профилометром, и затем по 10 профилограммам из разных мест трека рассчитывался усредненный удельный объемный износ.

РЭМ-изображения шлифов покрытий из карбидов ниобия и меди, нанесенных на твердый сплав, и распределения вдоль линии на шлифе относительных интенсивностей характеристического рентгеновского излучения элементов показаны на рисунке 1.

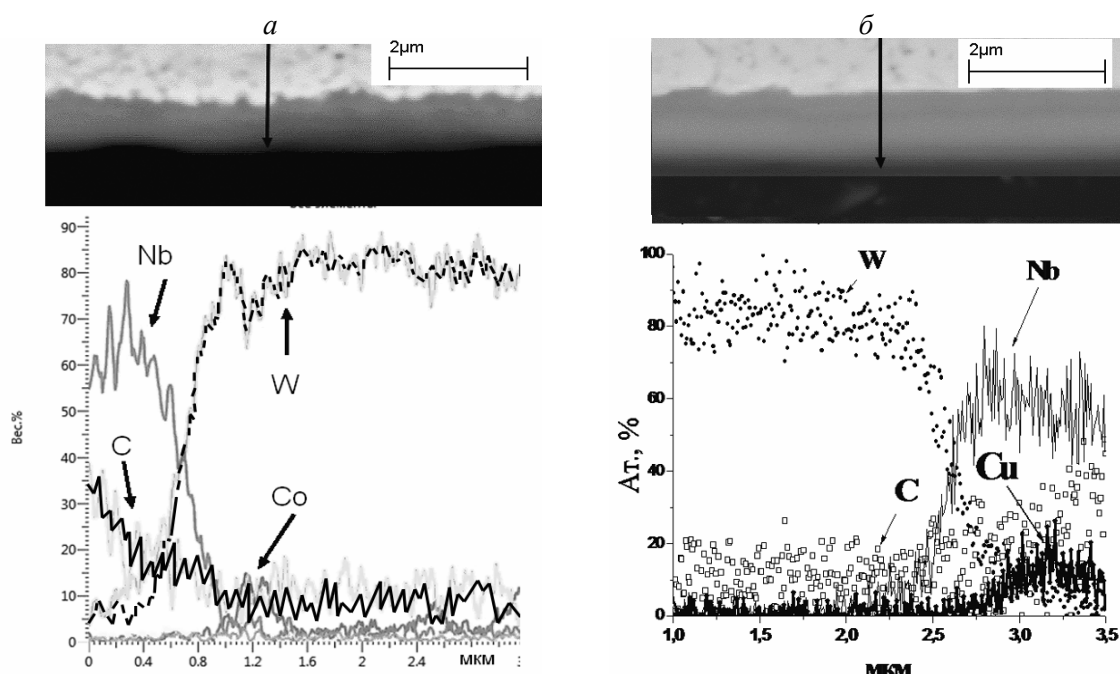


Рис. 1. Изображения в сканирующем электронном микроскопе поперечных шлифов и распределения вдоль линии на шлифе относительных интенсивностей характеристического рентгеновского излучения элементов для образцов инструмента: а – покрытия Nb-C в режиме Б; б – покрытия (NbC-Cu)8

Сравнение экспериментальных дифрактограмм и покрытий на сплаве с использованием гауссовой аппроксимации и расчет параметров кубических решеток, соответствующих дифракционным пикам, а также сравнение их с литературными данными для фаз NbC и NbC<sub>0,7</sub>, в которых соотношение C/Nb составляет 0,7 [6], позволило определить, что фазовый состав синтезированного покрытия, осажденного в режиме Б, представляет собой сумму фаз карбидов NbC и NbC<sub>0,7</sub>. Оценка размера кристаллитов NbC, NbC<sub>0,7</sub> и Cu в синтезированных покрытиях проводилась по соотношению Дебая-Шерера – исходя из величины ширины на полувысоте соответствующих экспериментальных дифракционных пиков. Результаты оценки показали значения карбидов ниобия: для режима Б – в интервале 10–20 нм, в режиме А – 60 нм. Размеры кристаллитов меди не превышали 30 нм.

Из результатов, представленных на рисунке 1, а, следует, что между сплавом и покрытием, сформированном в режиме Б, имеется разупорядоченный переходный слой толщиной 0,3–0,4 мкм на основе Nb. Столчатой или какой-либо другой различной микроструктурной неоднородности не наблюдается.

Элементный контраст в СЭМ-изображении шлифа покрытия, сформированного в режиме Б, и распределения элементов вдоль линии на шлифе свидетельствуют, что в этом случае формируется слой в самом твердом сплаве толщиной 0,3–0,4 мкм на основе вольфрама, содержащий небольшое количество Nb, а также повышенную по отношению к основе сплава концентрацию Со.

Далее следует поверхностный слой толщиной 0,2 мкм, содержащий в основном Nb, а также W, С. Концентрация углерода в этом слое меньше чем в самом верхнем слое из Nb и С. Композиционные покрытия, сформированные в режиме Б, имеют 2 таких же подслоя в сплаве и на его поверхности (рис. 1, б).

Третий верхний слой толщиной 0,8 мкм содержит Nb, С, Cu с различной относительной концентрацией в них. Микроструктура шлифа (NbC-Cu)<sub>8</sub> характеризуется однородной и дисперсной структурой. Предполагается, что формирование подслоев в самом твердом сплаве и на его поверхности происходит в режиме длительного воздействия ионных и плазменных потоков Nb. Это приводит к значительному разогреву образцов инструмента твердого сплава, стимулирующего интенсивную диффузию ниобия внутрь сплава, а кобальта – к поверхности твердого сплава. Возможно, особенностью ионно-плазменного потока, создаваемого интенсивным горением вакуумной дуги ниобия в режиме ионной бомбардировки, является наличие в нем, помимо однозарядных ионов, еще и наноразмерных заряженных частиц ниобия, обуславливающих формирование осажденного слоя на поверхности сплава (на основе Nb).

Значение твердости покрытий Nb-C, осажденных на твердый сплав в режимах А и Б, не отличаются друг от друга и составляют высокие значения  $55 \pm 5$  ГПа. Значение твердости покрытий NbC-Cu уменьшаются с  $45 \pm 4$  до  $35 \pm 4$  ГПа с ростом содержания меди в них. Высокие значения твердости как Nb-C, так и NbC-Cu-покрытий являются результатом синтеза наноразмерной структуры синтезированных карбидов ниобия и высокого уровня остаточных механических напряжений в покрытиях карбида ниобия толщиной 4–5 мкм.

Результаты определения остаточных механических напряжений в покрытии из карбида ниобия по методу « $\sin^2 \psi$ », представленные в работе [6], находятся в интервале 5–7 ГПа. Значения остаточных механических напряжений в композиционных покрытиях NbC-Cu, имеющих толщину до 2 мкм, уменьшаются до 1 ГПа. Соответственно, значение твердости таких покрытий уменьшается. Оптические фотографии участков частичного или полного отслоения покрытий в треке после адгезионных испытаний образца твердого сплава с покрытием TiN, NbC режим А, NbC режима Б, а также композиционных покрытий NbC-Cu с различной концентрацией меди с соответствующими характерными длинами треков представлены на рисунке 2. Для всех покрытий зависимость изменения величины нагрузки от длины трека алмазного индентора при адгезионных испытаниях

была одинаковой. Таким образом, на этой одной зависимости (рис. 3) отмечены величины длин треков, соответствующих частичному или полному отслоению исследуемых покрытий, определенному с помощью оптического микроскопа.

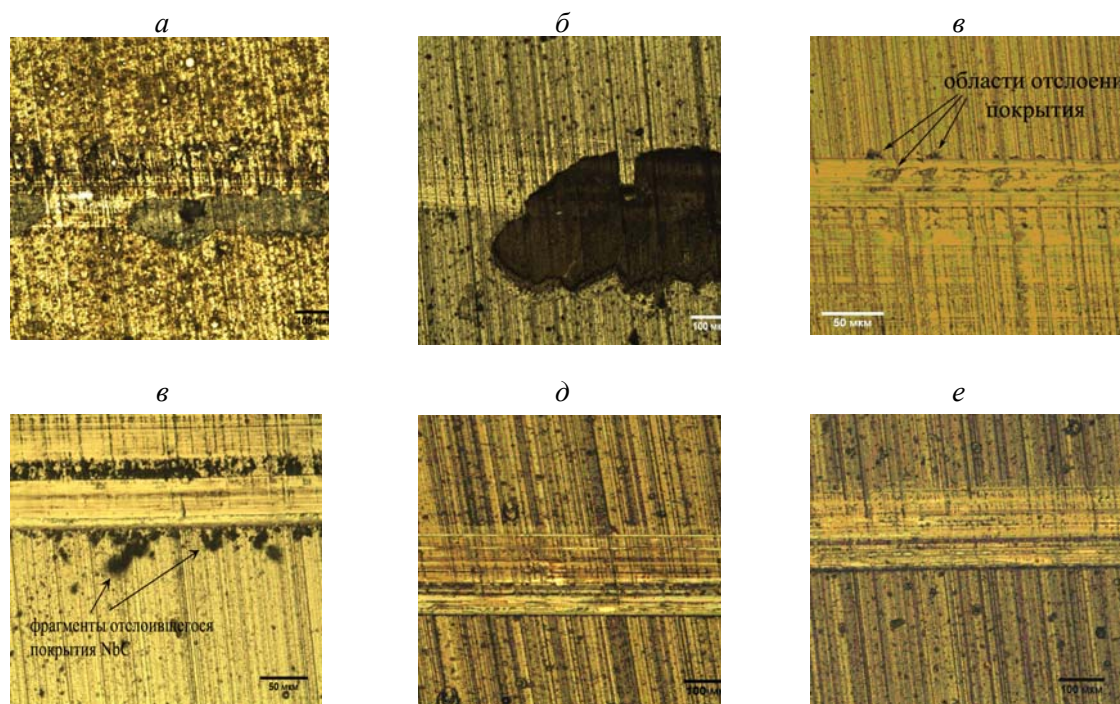


Рис. 2. Оптические фотографии участков трека после адгезионных испытаний покрытий на твердом сплаве при различных длинах трека:

а – TiN, длина трека 4 мм; б – NbC режим А, длина трека 2 мм;  
в – NbC режим Б, длина трека 8 мм; г – NbC режим Б, длина трека 10 мм;  
д – (NbC-Cu)8 длина трека 11,5 мм; е – (NbC-Cu)5, длина трека 11,5 мм

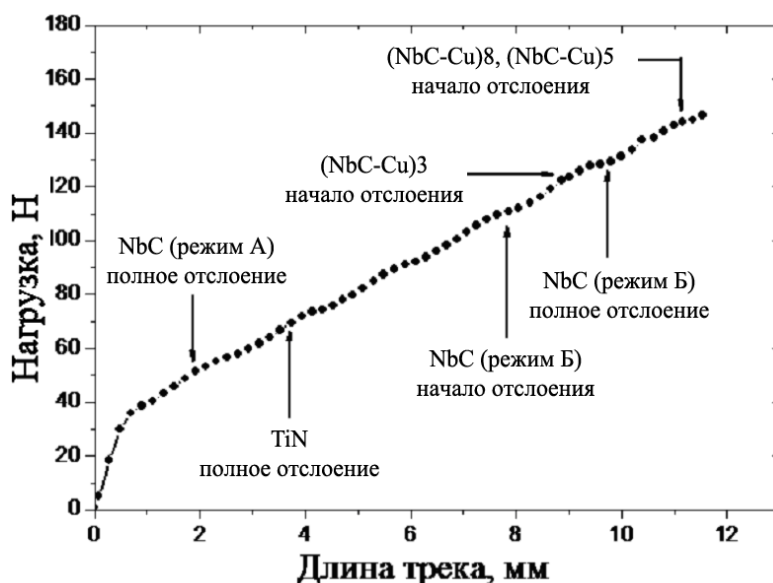


Рис. 3. Зависимость изменения величины нагрузки от длины трека алмазного индентора при адгезионных испытаниях покрытий с отметками типа отслоений соответствующих покрытий

Нагрузка, приводящая к полному отслоению покрытия NbC, осажденного в режиме А, не превышает 20 Н. Для покрытия TiN толщиной 3 мкм, сформированного при стандартных условиях осаждения, значение нагрузки для полного отслоения не

превышает 40 Н. Нагрузка начала частичного отслоения покрытия из NbC и NbC<sub>0,7</sub>, сформированного с использованием режима Б, составляет 80 Н. Полное отслоение происходит при 100 Н.

Как следует из рисунков 2 и 3, для композиционных покрытий (NbC-Cu)<sub>8</sub>, (NbC-Cu)<sub>5</sub> полного отслоения при максимальной нагрузке адгезионных испытаний в 150 Н не наблюдается, происходит только начальное отслоение маленьких участков покрытия, которые едва различимы в оптический микроскоп. Это означает, что величина нагрузки начала отслаивания (NbC-Cu)<sub>8</sub>, (NbC-Cu)<sub>5</sub>-покрытий возрастает не менее чем на 50 % по отношению к покрытию, состоящему из карбидов ниобия (из NbC и NbC<sub>0,7</sub>). Нагрузка для полного отслаивания покрытия (NbC-Cu)<sub>3</sub>, содержащего наибольшее количество меди, близка к покрытию из NbC и NbC<sub>0,7</sub>.

Профилограммы треков износа и значения удельного объемного износа покрытий представлены на рисунке 4. Синтез покрытий из наноразмерных карбидов NbC и NbC<sub>0,7</sub> и нанокристаллитов меди с подслоями на основе Nb и W на твердосплавном режущем инструменте позволяет более чем в 10 раз уменьшить удельный объемный износ по сравнению с инструментом без покрытия или с покрытием из TiN.

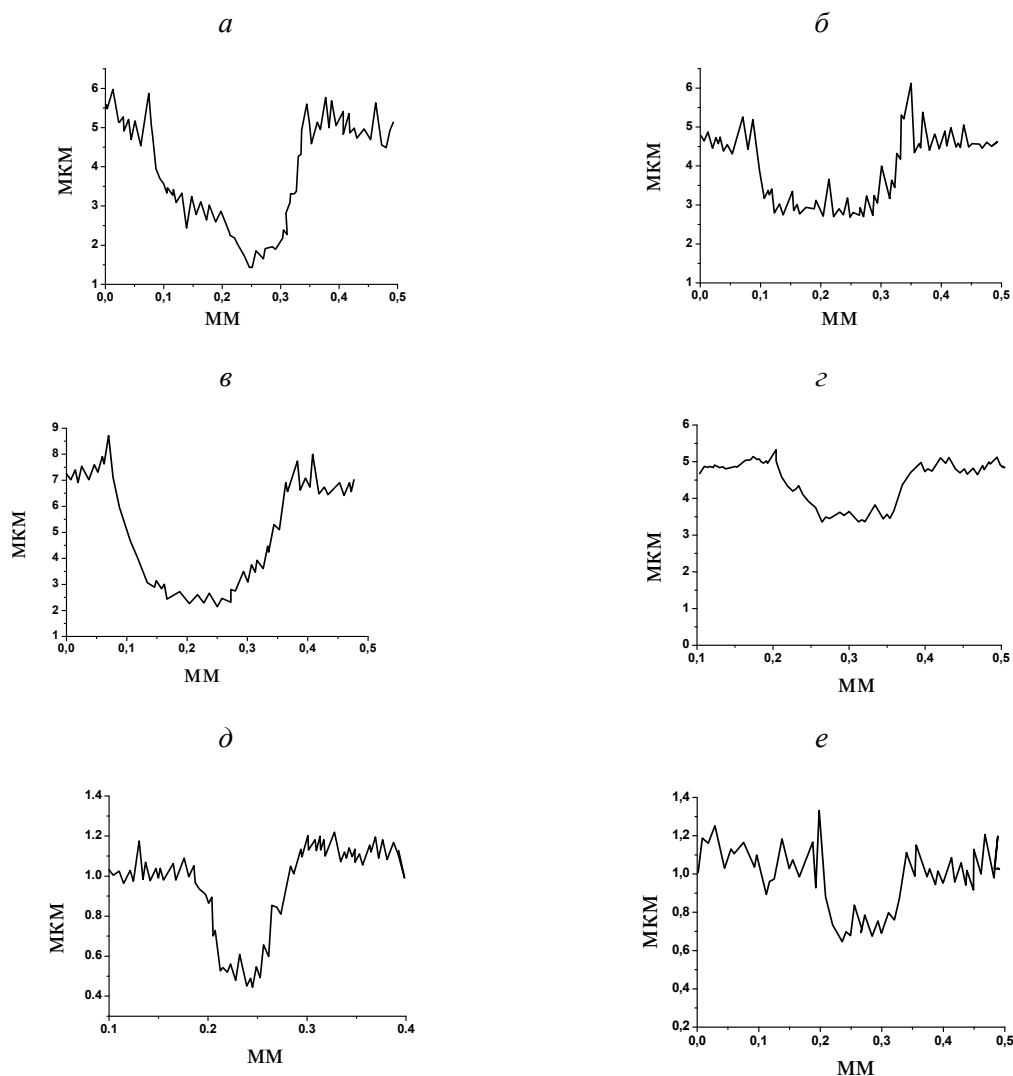


Рис. 4. Профилограммы износа и удельный объемный износ в  $10^{-15} \text{ м}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$  покрытий TiN, NbC, NbC-Cu, сформированных на твердосплавном инструменте:

- a* – твердый сплав, износ – 2,8; *б* – покрытие TiN, износ – 2,3;  
*в* – покрытие NbC (режим А), износ – 6,3; *г* – покрытие NbC (режим Б), износ – 0,45;  
*д* – покрытие (NbC-Cu)<sub>3</sub>, износ – 0,67; *е* – покрытие (NbC-Cu)<sub>8</sub>, износ – 0,13

*Выводы:*

1. Ионно-плазменные потоки высокой плотности, создаваемые интенсивным горением вакуумной дуги ниобия формируют последовательность в твердом сплаве и на его поверхности (на основе W, Nb и C). Дальнейшее воздействие совмещенных ионно-плазменных потоков ниобия и меди из дуговых ионно-плазменных источников в среде метана позволяет синтезировать композиционные покрытия из наноразмерных карбидов NbC и NbC<sub>0,7</sub>, а также нанокристаллитов меди (в интервале концентраций меди от 11 до 25 атомных долей). Твердость композиционных покрытиях имеет высокие значения (45–35 ГПа), в карбидных покрытиях – 55 ГПа.

2. Покрытия из наноразмерных карбидов NbC и NbC<sub>0,7</sub> и нанокристаллитов меди (при их относительном содержании 11–16 атомных долей с указанными выше подслоями при адгезионных испытаниях) имеют критическое напряжение начала частичного отслоения 150 Н. Это в 4 раза больше напряжения полного отслаивания для «стандартного» покрытия TiN и не менее чем на 50 % больше «лучшего» покрытия в режиме Б из карбидов NbC и NbC<sub>0,7</sub>.

3. Такие покрытия на твердосплавном режущем инструменте при сухом трении алмаза по поверхности инструмента имеют удельный объемный износ более чем в 10 раз меньше чем износ инструмента без покрытий и в 3 раза меньше износа инструмента с покрытиями из NbC.

**Библиографический список**

1. Cutting with coated tools: Coating technologies, characterization methods and performance optimization CIRP Annals / K. Bouzakis [et al.] // Manufacturing Technology. 2012. V. 61. Pp. 703–723.

2. CrCN/CrN, Ta-C multilayer coating for applications in wood processing / A. Gilewicz, B. Warcholinski, W. Szymanski, W. Grimm // Tribology International, 2013. V. 57. Pp. 1–7.

3. Fabrication and characterization of superhard tungsten boride layers deposited by radio frequency magnetron sputtering / J. Chrzanowska [et al.] // Ceramics International, 2016. V. 42, I. 10. Pp. 12221–12230.

4. Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode / Yu.F. Ivanov [et al.] // Surface and Coatings Technology, 2012. V. 207. Pp. 430–434.

5. Структура, механические свойства и износ при деревообработке ионно-плазменных композиционных покрытий из карбида ниобия и меди на твердом сплаве / А.К. Кулешов [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. науч. трудов X Междунар. науч.-техн. конф., 16–18 сентября 2014 г., г. Минск, в 3-х книгах. Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2015. Кн. 2. С. 200–204.

6. Курлов А.С., Гусев А.И. Учет нестехиометрии карбида ниобия NbC<sub>y</sub> при размоле до нанокристаллического состояния // Физика твердого тела, 2013. Т. 55. Вып. 12. С. 2398.